

Not Available Copy

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

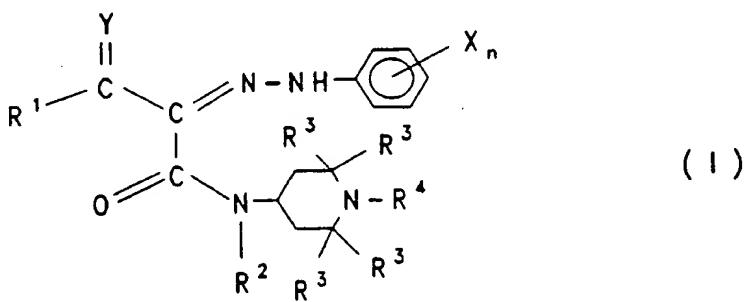


INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|---|--|--|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07D 211/58, A01N 43/40 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/05636 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. März 1994 (17.03.94) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01963 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juli 1993 (23.07.93) | | (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, HU, JP, NZ, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (30) Prioritätsdaten: P 42 28 793.6 29. August 1992 (29.08.92) DE | | Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). | | | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HEUBACH, Günther [DE/DE]; Luisenstraße 15, D-6233 Kelkheim (DE). BRAUN, Peter [DE/DE]; Pfarrer-Dorn-Straße 13, D-6500 Mainz (DE). SACHSE, Burkhard [DE/DE]; An der Ziegelei 30, D-6233 Kelkheim (DE). | | | |

(54) Title: 2-ARYLHYDRAZONO-3-KETONIC ACID PIPERIDIDES AS PEST CONTROL AGENTS

(54) Bezeichnung: 2-ARYLHYDRAZONO-3-KETOSÄURE-PIPERIDIDE ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL



(57) Abstract

Compounds have formula (I), in which R¹ stands for hydrogen, an aliphatic or a cyclic residue; R² stands for hydrogen, alkyl or acyl; R³ stands for alkyl; R⁴ stands for hydrogen, cyanethyl, benzyl, OH, O or alkoxy carbonyl; X stands for the substituents of an aromatic residue, Y O or NOH; R⁴ and R⁵ stand for hydrogen, an aliphatic or an alicyclic residue; and n is an integer from 0 to 4. Also disclosed is a process for producing these compounds, agents containing the same and their use as pest control agents, in particular as fungicides.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), worin R¹ Wasserstoff, einen aliphatischen oder einen cyclischen Rest, R² Wasserstoff, Alkyl oder Acyl, R³ Alkyl, R⁴ Wasserstoff, Cyanethyl, Benzyl, OH, O oder Alkoxy carbonyl bedeuten, X für den Substituenten eines aromatischen Restes steht, Y O oder NOH, R⁴, R⁵ Wasserstoff, einen aliphatischen oder einen alicyclischen Rest bedeuten und n eine ganze Zahl von 0-4 ist, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere Fungizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | FI | Finnland | MR | Mauritanien |
| AU | Australien | FR | Frankreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | CA | Gabon | NE | Niger |
| BE | Belgien | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GN | Guinea | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | GR | Griechenland | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | HU | Ungarn | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IE | Irland | PT | Portugal |
| BY | Belarus | IT | Italien | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | JP | Japan | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KR | Republik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SK | Slowakischen Republik |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CN | China | LU | Luxemburg | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LV | Lettland | TC | Togo |
| CZ | Tschechischen Republik | MC | Monaco | UA | Ukraine |
| DE | Deutschland | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DK | Dänemark | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| ES | Spanien | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

BESCHREIBUNG

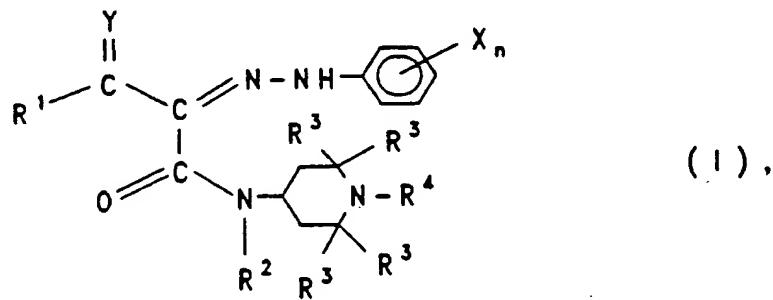
2-ARYLHYDRAZONO-3-KETOSÄURE-PIPERIDIDE ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Amidderivate des 2,2,6,6-Tetraalkyl-4-aminopiperidins, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere Fungizide.

Amide des 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidins sind bereits als Komponenten in fungiziden Mitteln bekannt (vgl. DE-A-39 01 246, DD-A-138 729). Die Wirkung dieser Amide ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen, nicht immer befriedigend.

Es wurden neue Amide des 2,2,6,6-Tetraalkyl-4-aminopiperidins gefunden, die vorteilhafte Wirkungen bei der Bekämpfung eines breiten Spektrums phytopathogener Pilze, insbesondere in niedrigen Dosierungen, aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin R^1 Wasserstoff, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ -Alkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_2-C_6) -Alkinyl, wobei Alkyl, Alkenyl und Alkinyl gegebenenfalls bis zu 3 gleiche oder

verschiedene Substituenten tragen aus der Reihe Halogen, (C₁-C₃)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio, Cyano, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl und gegebenenfalls substituiertes Aryloxy oder diese drei Reste, falls von vorstehender Definition nicht umfaßt, gegebenenfalls teilweise oder vollständig halogensubstituiert sind, einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclen-Rest mit bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, gegebenenfalls substituiertes (C₃-C₉)-Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet;

R² Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkanoyl oder (C₁-C₃)-Alkoxycarbonyl bedeutet;

R³ (C₁-C₄)-Alkyl bedeutet;

R⁴ Wasserstoff, Cyanethyl, Benzyl, OH, O oder COOR³ bedeutet;

X für gleiche oder verschiedene Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, Thiocyanato, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₆)-Alkylthio, wobei Alkyl, Alkoxy und Alkylthio gegebenenfalls bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten tragen aus der Reihe Halogen und (C₁-C₃)-Alkoxy oder diese drei Reste, falls von vorstehender Definition nicht umfaßt, gegebenenfalls teilweise oder vollständig halogensubstituiert sind, (C₁-C₃)-Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy oder Aroyl, vorzugsweise Phenyl, Phenoxy oder Benzoyl, die jeweils bis zu 5 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Reihe Halogen oder Trifluormethyl tragen können, (C₃-C₆)-Cycloalkyl oder NR⁵R⁶ steht, oder für n ≥ 2 zwei benachbarte Reste X zusammen mit dem diese tragenden Phenylring einen Naphthalin- oder einen Tetrahydronaphthalinrest bilden und, im Falle n > 2, die übrigen Reste X wie oben definiert sind;

Y O oder NOH bedeutet;

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₃-C₆)-Cycloalkyl, das bis 3-fach durch gleiches oder verschiedenes (C₁-C₃)-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten und

n eine ganze Zahl von 0 - 4 ist,
sowie deren Salze, vorzugsweise deren für Pflanzen verträglichen
Säureadditionssalze anorganischer oder organischer Säuren.

Erfindungsgemäße Salze sind z.B. Additionssalze der Chlor-, Brom-, oder Jod-Wasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, phosphorigen Säure, Salpetersäure, Essigsäure, Propionsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, para-Toluolsulfonsäure, Salicylsäure, Dodecylsulfonsäure oder Saccharin.

Bevorzugt unter den Verbindungen der Formel I sind solche, worin

- R¹ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C₁-C₄)-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylmethyl oder gegebenenfalls substituiertes (C₃-C₆)-Cycloalkyl bedeutet;
- R² Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkanoyl oder (C₁-C₃)-Alkoxycarbonyl bedeutet;
- R³ Methyl bedeutet;
- R⁴ Wasserstoff bedeutet;
- X gleich oder verschieden ist und Halogen, Nitro, Thiocyanato, Cyano, (C₁-C₃)-Alkoxycarbonyl, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio, wobei Alkyl, Alkoxy und Alkylthio ganz oder teilweise mit gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiert sein können, Phenyl, Phenoxy oder Benzoyl, die jeweils mit Halogenatome ein- oder mehrfach und/oder mit Trifluormethyl substituiert sein können, bedeutet
- Y O oder NOH bedeutet und
- n 0 - 3 sein kann,
sowie deren Salze.

Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin

- R¹ Methyl oder Cyclopropyl bedeutet;
- R² Wasserstoff bedeutet,
- R³ Methyl bedeutet,

- R⁴ Wasserstoff bedeutet,
- X gleich oder verschieden ist und Halogen, Cyano, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy oder (C₁-C₃)-Alkylthio bedeutet, wobei Alkyl, Alkoxy und Alkylthio ganz oder teilweise durch gleiche oder verschiedene Halogenatome substituiert sein können;
- Y O oder NOH bedeutet und
- n 1 - 3 sein kann, sowie deren Salze, insbesondere deren Säureadditionssalze von Säuren wie Chlorwasserstoffsäure, para-Toluolsulfonsäure oder Saccharin.

Sofern im Einzelfall nicht anders definiert, kann Alkyl, Alkenyl und Alkinyl geradkettig oder verzweigt sein; entsprechendes gilt für davon abgeleitete Reste, wie Alkoxy, Alkylthio oder Alkanoyl. Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Unter "Aryl" versteht man insbesondere einen benzoiden aromatischen Rest mit 6-18 C-Atomen, wie Phenyl, Naphthyl, Biphenylyl oder Indenyl; bevorzugt ist Phenyl. Entsprechendes gilt für "Aryloxy", wo Phenoxy bevorzugt ist, und für "Aroyl", wo Benzoyl bevorzugt ist.

Unter (C₃-C₉)-Cycloalkyl versteht man z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, wobei Cyclohexyl bevorzugt ist.

Gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aryloxy oder Cycloalkyl kann jeweils bis zu 5, vorzugsweise bis zu 3 gleiche oder verschiedene Substituenten tragen, vorzugsweise aus der Reihe Halogen, Nitro, Thiocyanato, Cyano, (C₁-C₃)-Alkoxykarbonyl, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio, wobei Alkyl, Alkoxy und Alkylthio ganz oder teilweise mit gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiert sein können, Phenyl und Phenoxy, die beide mit Halogenatome ein- oder mehrfach und/oder mit Trifluormethyl substituiert sein können.

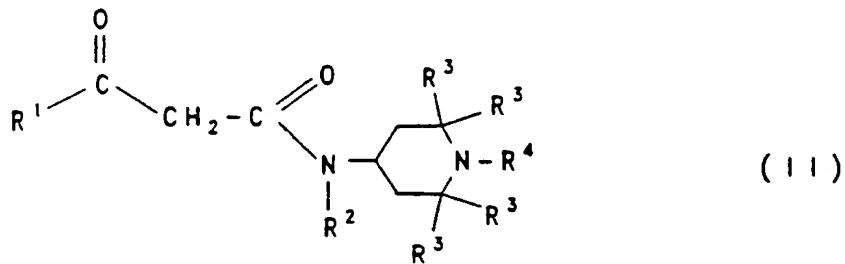
Ein "Heterocyclen-Rest" ist vorzugsweise ein Heteroaryl-Rest oder ein davon abgeleiteter teilweise oder vorläufig gesättigter Rest. Unter einem "Heteroaryl-Rest"

versteht man vorzugsweise einen Phenylrest, in welchem mindestens ein CH durch N ersetzt ist und/oder worin mindestens zwei benachbarte CH-Gruppen gemeinsam durch jeweils ein NH, O und/oder S ersetzt sind. Beispiele solcher Reste sind Thienyl, Furyl, Benzofuryl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyridyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl und Tetrazolyl.

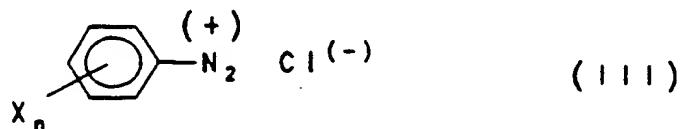
Die Verbindungen der Formel I weisen zum Teil ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome auf. Es können daher Racemate und Diastereomere auftreten. Die Erfindung umfaßt sowohl die reinen Isomeren als auch deren Gemische. Die Gemische von Diastereomeren können nach gebräuchlichen Methoden, z.B. durch selektive Kristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln oder durch Chromatographie in die Komponenten aufgetrennt werden. Racemate können nach üblichen Methoden in die Enantiomeren aufgetrennt werden, so z.B. durch Salzbildung mit einer optisch aktiven Säure, Trennung der diastereomeren Salze und Freisetzung der reinen Enantiomeren mittels einer Base.

Die neuen Amide I können nach folgenden Methoden hergestellt werden:

a) Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel II



mit Diazoniumsalzen der allgemeinen Formel III

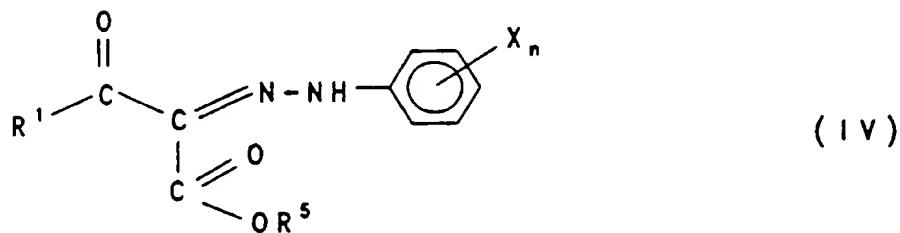


6

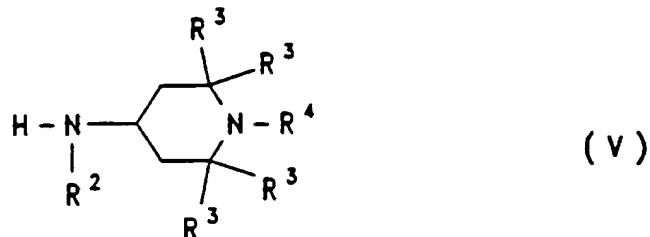
in denen die Substituenten die oben angegebenen Bedeutungen haben,
nach den üblichen literaturbekannten Bedingungen der Umsetzung
Methylen-aktiver Verbindungen mit Diazoniumsalzen.

Diese Kupplung wird in Wasser oder Alkohol-Wassergemischen optimal im pH-Bereich zwischen 4 und 5 durchgeführt, was durch Zugabe eines Puffers wie Natriumacetat oder gleichzeitiges Zutropfen einer Base wie Natronlauge unter pH-Kontrolle erreicht werden kann.

b) Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel IV



worin R¹ und X_n die oben angegebenen Bedeutungen haben und R⁵ Methyl oder Ethyl sein kann, mit Verbindungen der allgemeinen Formel V



in R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 130 und 180°C mit oder ohne Lösungsmittel. Als inerte organische Lösungsmittel kommen z.B. in Betracht: Xylol, Dichlorbenzol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Diphenylether etc.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel II erfolgt nach literaturbekannten Methoden durch Umsetzung β-Ketoester VI



worin R^1 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der Formel V oder, im Falle von $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, durch literaturbekannte Umsetzung von V mit Diketen.

Die entsprechenden Oxime der allgemeinen Formel I mit $\text{Y} = \text{NOH}$ lassen sich nach literaturbekannten Methoden aus den Ketonen der allgemeinen Formel I mit $\text{Y} = \text{O}$ durch Umsetzung mit Hydroxylamin herstellen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch eine hervorragende protektive und kurative Wirkung aus. Auch bereits in das pflanzliche Gewebe eingedrungene pilzliche Krankheitserreger lassen sich daher erfolgreich kurativ bekämpfen. Dies ist besonders wichtig und vorteilhaft bei solchen Pilzkrankheiten, die nach eingetretener Infektion mit den sonst üblichen Fungiziden nicht mehr wirksam bekämpft werden können. Das Wirkungsspektrum der beanspruchten Verbindungen erfaßt eine Vielzahl verschiedener wirtschaftlich bedeutender, phytopathogener Pilze, wie z.B. *Plasmopara viticola*, *Phytophthora infestans* und *Botrytis cinerea*.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich daneben auch für den Einsatz in technischen Bereichen, beispielsweise als Holzschutzmittel, als Konservierungsmittel in Anstrichfarben, in Kühlenschmiermittel für die Metallbearbeitung oder als Konservierungsmittel in Bohr- und Schneidölen.

Gegenstand der Erfindung sind auch Mittel, die die Verbindungen der Formel I neben geeigneten Formulierungshilfsmitteln enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe der Formel I im allgemeinen zu 1 bis 95 Gew.-%.

Sie können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem wie es durch die biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben ist. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen daher in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wässrige Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen (SC), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate in Form von wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln oder Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in:

Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C-Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Falkenberg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 2nd Ed. 1972-73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in:

Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carrier", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; Marschen, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxiaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxyethylierte Alkyphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkyphenol-sulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten. Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylo oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden:

Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitan-Fettsäureester oder Polyoxyethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Porphyllit oder Diatomeenerde. Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granulierte Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Verbindung flüssig oder fest

vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser. Staubförmige und granulierte Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußereren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,05 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,01 und 5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen entweder allein oder in Kombination mit weiteren, literaturbekannten Fungiziden angewendet werden.

Als literaturbekannte Fungizide, die erfindungsgemäß mit den Verbindungen der Formel I kombiniert werden können, sind z.B. folgende Produkte zu nennen:
Aldimorph, Andoprim, Anilazine, BAS 480F, BAS 490F, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Bitertanol, Bromuconazol, Buthiobat, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, CGA 173506, Chlobenzthiazole, Chlorthalonil, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Dichlofluanid, Dichlomezin, Diclobutrazol, Diethofencarb, Difenconazol (CGA 169374), Difluconazole, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazole, Dinocap, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Edifenfos, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenfuram, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetate, Fentinhydroxide, Ferimzone (TF 164), Fluazinam, Fluobenzimine, Fluorimide, Fluquinconazol, Flusilazole, Flutolanil, Flutriafol, Folpet,

Fosetylaluminium, Fuberidazole, Fulisufamid (MT-F 651), Furalaxyl, Furconazol, Furmecyclo, Guazatine, Hexaconazole, ICI A 5504, Imazalil, Imiben-Conazol, Iprobenfos, Iprodione, Isoprothiolane, KNF 317, Kupferverbindungen wie Cu-oxychlorid, Oxine-Cu, Cu-oxide, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim (KIF 3535), Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, MON 24000, Myclobutanil, Nabam, Nitrothalidopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxycarboxin, Penconazol, Pencycuron, PP 969, Probenazole, Propineb, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazol, Prothiocarb, Pyracarbolid, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Rabenzazole, RH 7592, Fenbuconazol, Schwefel, Tebuconazole, TF 167, Thiabendazole, Thicyofen, Thiofanatemethyl, Thiram, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Tricyclazole, Tridemorph, Triflumizol, Triforine, Validamycin, Vinchlozolin, XRD 563, Zineb, Natrium-dodecylsulfonat, Natrium-dodecylsulfat, Natrium-C13/C15-alkoholethersulfonat, Natrium-cetostearylphosphatester, Dioctyl-natriumsulfosuccinat, Natrium-isopropylnaphthalinsulfonat, Natrium-methylenbisnaphthalinsulfonat, Cetyl-trimethylammoniumchlorid, Salze von langketigen primären, sekundären oder tertiären Aminen, Alkyl-propylenamine, Lauryl-pyrimidiniumbromid, ethoxilierte quarternierte Fettamine, Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid und 1-Hydroxyethyl-2-alkyl-imidazolin.

Die oben genannten Kombinationspartner stellen bekannte Wirkstoffe dar, die zum großen Teil in CH.R Worthing, U.S.B. Walker, The Pesticide Manual, 7. Auflage (1983), British Crop Protection Council beschrieben sind.

Darüber hinaus kann der erfindungsgemäße Wirkstoff in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, Formamidine, Zinnverbindungen, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe, u.a. Bevorzugte Mischungspartner sind:

1. Aus der Gruppe der Phosphorverbindungen

Acephate, Azamethiphos, Azinphos-ethyl, Azinphosmethyl, Bromophos, Bromophos-ethyl, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Demeton, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulfphone, Dialifos, Diazinon, Dichlorvos, Dicrotophos, O,O-1,2,2,2-tetrachlorethylphosphorthioate (SD 208 304), Dimethoate, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitriothion, Fensulfothion, Fenthion, Fonofos, Formothion, Heptenophos, Isozophos, Isothioate, Isoxathion, Malathion, Methacrifos, Methamidophos, Methidation, Salithion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Ormethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion, Parathion-methyl, Phentoate, Phorate, Phosalone, Phosfolan, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Propaphos, Proetamphos, Prothiosfos, Pyraclofos, Pyridapenthion, Quinalphos, Sulprofos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Trichlorphon, Vamidothion.

2. Aus der Gruppe der Carbamate

Aldicaarb, 2-sec.-Butylphenylmethylcarbamate (BPMC), Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Benfuracarb, Ethiofencarb, Furathiocarb, Isoprocarb, Methomyl, 5-Methyl-m-cu-menylbutyryl(methyl)carbamate, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Ethyl 4,6,9-triaza-4-benzyl-6,10-dimethyl8-oxa-7-oxo-5,11-dithia-9-dodecanoate (OK 135), 1-Methylthio(ethylideneamino)-N-methyl-N-(morpholinothio)carbamate (UC 51717).

3. Aus der Gruppe der Carbonsäureester

Allethrin, Alphametrin, 5-Benzyl-3-furylmethyl-(E)-(1R)-cis2,2-di-methyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidenemethyl)cyclopropane-carboxylate, Bioallethrin, Bioallethrin((S)-cyclopentylisomer), Bioresmethrin, Biphenate, (RS)-1-Cyano-1-(6-phenoxy-2-pyridyl)-methyl-(1R)-trans-3-(4-tert.butylphenyl)-2,2-di-methylcyclopropanecarboxylate (NCI 85193), Cycloprothrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Cyphenothrin, Deltamethrin, Empenthrin, Esfenvalerate,

Fenfluthrin, Fenpropathrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumenthrin, Fluvalinate (D-isomer), Permethrin, Pheothrin ((R)-Isomer), d-Pralethrin, Pyrethrine (natürliche Produkte), Resmethrin, Tefluthrin, Tetramethrin, Tralomethrin.

4. Aus der Gruppe der Amide

Amitraz, Chlordimeform

5. Aus der Gruppe der Zinnverbindungen

Cyhexatin, Fenbutatinoxide

6. Sonstige

Abamectin, Bacillus thuringiensis, Bensultap, Binapacryl, Bromopropylate, Buprofezin, Camphechlor, Cartap, Chlorobenzilate, Chlorfluazuron, 2-(4-(Chlorphenyl)-4,5-diphenylthiophen (UBI-T 930), Chlorfentezine, Cyclopropancarbonsäure-(2-naphthylmethyl)ester (Ro12-0470), Cyromazin, N-(3,5-Dichlor-4-(1,1,2,3,3-hexafluor-1-propyloxy)phenyl)carbamoyl)-2-chlorbenzcarboximidsäureethylester, DDT, Dicofol, N-(N-(3,5-Dichlor-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenylamino)carbonyl)-2,6-difluorbenzamid (XRD 473), Diflubenzuron, N-(2,3-Dihydro-3-methyl-1,3-thiazol-2-ylidene)-2,4-xylidine, Dinobuton, Dinocap, Endosulfan, Ethofenprox, (4-Ethoxyphenyl) (dimethyl)(3-(3-phenoxyphenyl)propyl)silan, (4-Ethoxyphenyl) (3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)propyl)dimethylsilan, Fenoxy carb, 2-Fluoro-5-(4-(4-ethoxyphenyl-4-methyl-1-pentyl)diphenylether (MTI 800), Granulose- und Kernpolyederviren, Fenthiocarb, Flubenzimine, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Gamma-HCH, Hexythiazox, Hydramechylnon (AC 217300), Ivermectin, 2-Nitromethyl-4,5-dihydro-6H-thiazin (SD 52618), 2-Nitromethyl-3,4-dihydrothiazol (SD 35651), 2-Nitromethylene-1,2-thiazinan-3-ylcarbamaldehyde (WL 108477), Propargite, Teflubenzuron, Tetradifon, Tetrasul, Thiocyclam, Triflumuron.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten

Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren, die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,001 und 1 Gew.-% liegen. Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Nachfolgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne daß diese darauf beschränkt wäre.

A. Formulierungsbeispiele

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile Wirkstoff und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile Wirkstoff, 65 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat stellt man her, indem man 40 Gew.-Teile Wirkstoff mit 7 Gew.-Teilen eines Sulfobernsteinsäurehalbesters, 2 Gew.-Teilen eines Ligninsulfonsäure-Natriumsalzes und 51 Gew.-Teilen Wasser mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat läßt sich herstellen aus 15 Gew.-Teilen Wirkstoff, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol (10 AeO) als Emulgator.
- e) Ein Granulat läßt sich herstellenaus 2 bis 15 Gew.-Teilen Wirkstoff und einem inerten Granulatträgermaterial wie Attapulgit, Bimsgranulat und/oder Quarzsand. Zweckmäßigerverwendet man eine Suspension des

Spritzpulvers aus Beispiel b) mit einem Feststoffanteil von 30 % und spritzt diese auf die Oberfläche eines Attapulgitgranulats, trocknet und vermischt innig. Dabei beträgt der Gewichtsanteil des Spritzpulvers ca. 5 % und der des inerten Trägermaterials ca. 95 % des fertigen Granulats.

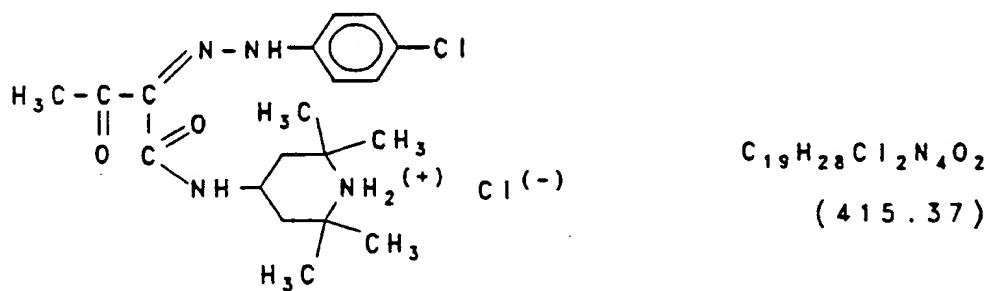
B. Chemische Beispiele

Beispiel 1

2-(4-Chlorphenylhydrazono)-acetessigsäure-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-amid-Hydrochlorid

0,02 Mol 4-Chloranilin (2,55 g) werden in einer Mischung aus 20 ml Wasser und 9 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 0,02 Mol Natriumnitrit (1,38 g) in 10 ml Wasser diazotiert.

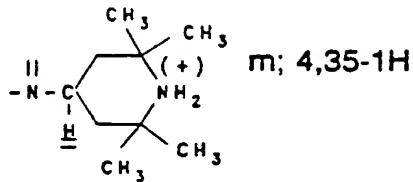
Nach zehnminütigem Nachrühren bei 0°C wird diese Diazoniumsalzlösung zu einem kräftig gerührten Gemisch aus 0,02 Mol Acetessigsäure-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-amid (4,8 g) in 30 ml Wasser, 10 ml Methanol und 8 g Natriumacetat bei 0°C bis +3°C getropft. Nach 2-stündigem Nachrühren bei Raumtemperatur wird abgesaugt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und in Aceton ausgekocht. Man erhält 6,5 g cremefarbene Kristalle, die über 260°C schmelzen.



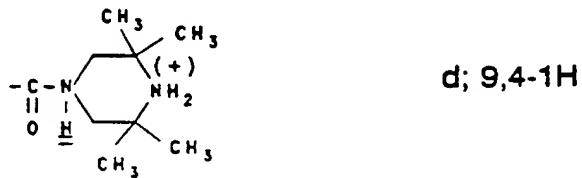
NMR-Daten (CDCl_3 , δ -Werte, TMS als innerer Standard)

4-Chlorphenyl: m; 7,15-4H

CH₃-CO: s; 2,5-3H



restliche Piperidin-Wasserstoffe: m; 1,38-2,15

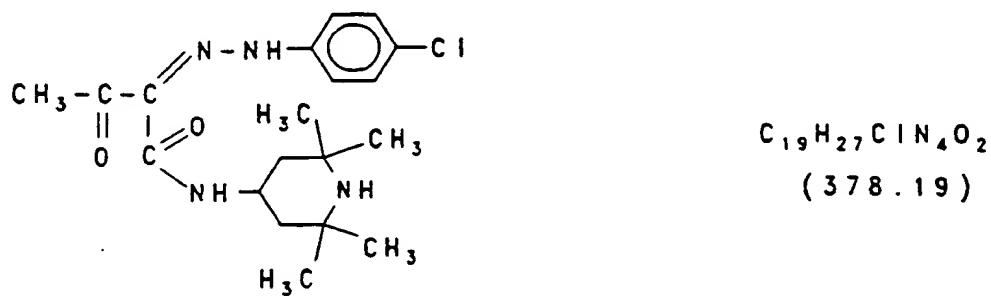


Beispiel 2

2-(4-Chlorphenylhydrazone)-acetessigsäure-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-amid

0,01 Mol Amid aus Beispiel Nr. 1 (4,15 g) wurde in einem Gemisch aus 30 ml Wasser und 15 ml Methanol suspendiert und tropfenweise mit 5n NaOH bis zum pH 10 versetzt.

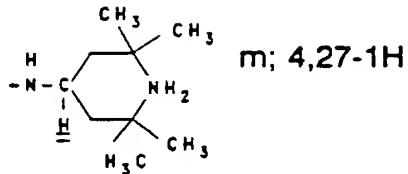
Danach wurde mit überschüssigem Wasser vollständig gefällt. Man erhält hellorange-farbene Kristalle (3,6 g) vom Schmp.: 164-165



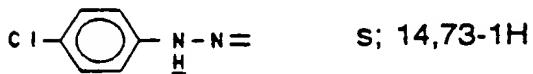
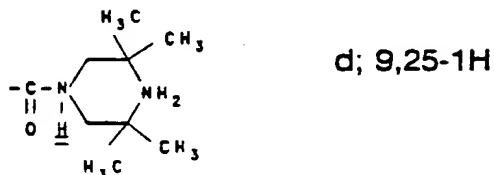
NMR-Daten

4-Chlorphenyl: m; 7,3-4H

$\text{CH}_3\text{-CO}$: s; 2,5-3H



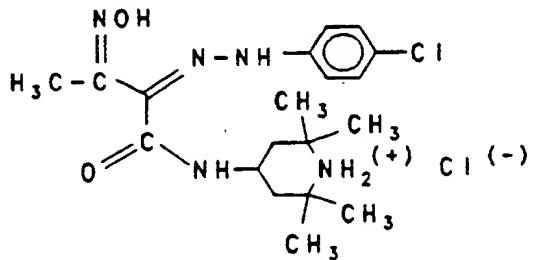
restliche Piperidin-Wasserstoffe: m; 1,0-1,42 und 1,82-2,06-17H



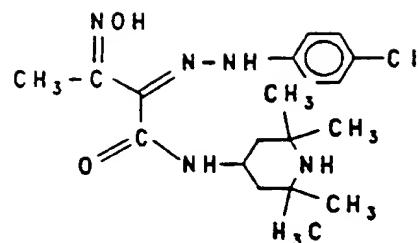
Beispiel 64

2-(4-Chlorphenylhydrazone)-acetessigsäure-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-amid-Hydrochlorid

0,03 Mol Hydroxylammoniumchlorid (2,08 g) in 30 ml Methanol wurden mit 0,03 Mol Natronlauge (1,2 g) in 15 ml eiskaltem Wasser neutralisiert und diese Hydroxylaminlösung zu einer Lösung von 0,03 Mol 2-(4-Chlorphenylhydrazone)-acetessigsäure-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-amid-Hydrochlorid (12,5 g, aus Beispiel 1) in 150 ml DMF getropft. Nach 5-stündigem Nachrühren bei Raumtemperatur wurde auf 0°C gekühlt, von ausgefallenen Kristallen abgesaugt, mit Wasser und eiskaltem Methanol gewaschen.
Man erhält 9,3 g ockerfarbene Kristalle die über 260°C schmelzen.



$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_2$ (430,38)



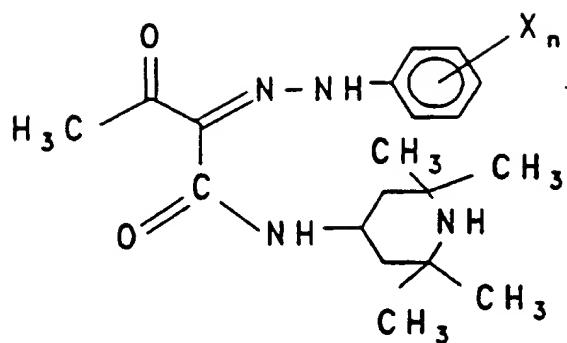
C₁₉H₂₈ClN₃O₂ (393.92)

S chmp. : 181 - 183°C

hergestellt.

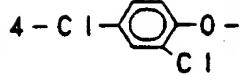
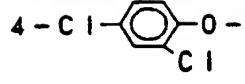
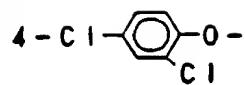
Analog Beispiel 1 und 2 wurden die Verbindungen Beispiel Nr. 3-63a und 68-102 in den Tabellen 1, 3 und 4 und analog Beispiel Nr. 64 die Verbindungen Nr. 65-67 in Tabelle 2 hergestellt. Andere Salze als Hydrochloride wurden durch Zugabe äquimolarer Mengen Säure zu den freien Amiden (hergestellt gemäß Beispiel 2) in methanolischer Lösung hergestellt.

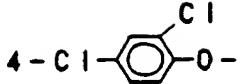
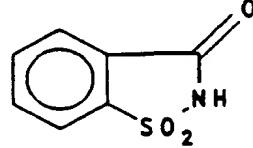
Tabelle 1



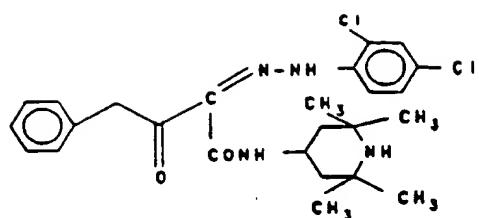
| Beispiel | X _n | Schmp. (°C) | Salz |
|----------|---------------------|----------------|------|
| 1 | 4-Cl | > 260 | HCl |
| 2 | 4-Cl | 164-165 | - |
| 3 | 3-CF ₃ | 201-203 | HCl |
| 4 | 3-CF ₃ | 139-140 | - |
| 5 | 2,4-Cl ₂ | > 260 | HCl |
| 6 | 2,4-Cl ₂ | 134-135 | - |
| 7 | 3-Cl, 4-F | > 260 | HCl |
| 8 | 3-Cl, 4-F | 170-173 | - |
| 9 | 4-F | > 260 | HCl |
| 12 | 4-F | 179-180 | - |
| 11 | 2-Cl | > 260 | HCl |
| 12 | 2-Cl | 131-132 | - |
| 13 | 3-Cl | > 260 | HCl |
| 14 | 3-Cl | 141-143 | - |

| Beispiel | X _n | Schmp. (°C) | Salz |
|----------|-------------------------------------|----------------|------|
| 15 | 4-CH ₃ | > 260 | HCl |
| 16 | 4-CH ₃ | 157-158 | - |
| 17 | 4-OCH ₃ | > 260 | HCl |
| 18 | 4-OCH ₃ | 118-119 | - |
| 19 | 3,5-Cl ₂ | > 260 | HCl |
| 20 | 3,5-Cl | 184-185 | - |
| 21 | 3,4-Cl ₂ | > 260 | HCl |
| 22 | 3,4-Cl ₂ | 189-190 | - |
| 23 | 2,6-(CH ₃) ₂ | > 260 | HCl |
| 24 | 2,6-(CH ₃) ₂ | 83-84 | - |
| 25 | 2-CF ₃ | > 260 | HCl |
| 26 | 2-CF ₃ | 124-126 | - |
| 27 | H | > 260 | HCl |
| 28 | H | 155-156 | - |
| 29 | 2,6-Cl ₂ | > 260 | HCl |
| 30 | 2,6-Cl ₂ | 116-118 | - |
| 31 | 4-CF ₃ | > 260 | HCl |
| 32 | 4-CF ₃ | 154-155 | - |
| 33 | 2,6-F ₂ | > 260 | HCl |
| 34 | 2,6-F ₂ | 118-119 | - |
| 35 | 2-CH ₃ , 3-Cl | > 260 | HCl |

| Beispiel | X _n | Schmp. (°C) | Salz |
|----------|--|----------------|------|
| 36 | 2-CH ₃ , 3-Cl | 136-137 | - |
| 37 | 2,4-F ₂ | > 260 | HCl |
| 38 | 2,4-F ₂ | 142-144 | - |
| 39 | 2,6-(C ₂ H ₅) ₂ | 107-109 | HCl |
| 40 | 2,6-(C ₂ H ₅) ₂ | 73-74 | - |
| 41 | 2-CF ₃ , 4-Cl | > 260 | HCl |
| 42 | 2-CF ₃ -4-Cl | 154-155 | - |
| 43 | 2,4-Cl ₂ , 5-OCH ₃ | > 260 | HCl |
| 44 | 2,4-Cl ₂ , 5-OCH ₃ | 202-203 | - |
| 45 | 2-CF ₃ , 4-F | 170-171 | HCl |
| 46 | 2-CF ₃ , 4-F | 124 | - |
| 47 | 4 - Cl -  - O - Cl | 244-245 | HCl |
| 48 | 4 - Cl -  - O - Cl | 124-125 | - |
| 49 | 3-Cl, 4 - Cl -  - O - Cl | 136-137 | HCl |

| Beispiel | X _n | Schmp. (°C) | Salz |
|----------|--|----------------|---|
| 50 | 3-Cl,  | 96-98 | - |
| 51 | 2-Cl, 4-Br | > 260 | HCl |
| 52 | 2-Cl, 4-Br | 129-130 | - |
| 53 | 2,4-Cl ₂ | > 260 |  |
| 54 | 2,4-Cl ₂ | > 260 |  |
| 55 | 4-OCF ₃ | > 260 | HCl |
| 56 | 2-F,4-Cl-5-OCH ₃ | > 260 | HCl |
| 57 | 4-Br | > 260 | HCl |
| 58 | 3-OCF ₂ CF ₂ H | > 260 | HCl |
| 59 | 4-OCF ₂ H | > 260 | HCl |
| 60 | 2-Phenyl | 262-263 | HCl |
| 61 | 2-Phenyl | 172-174 | - |

62



Schmp.: 68-70 °C

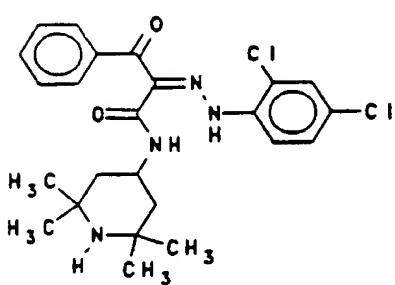
63

" "

x HCl

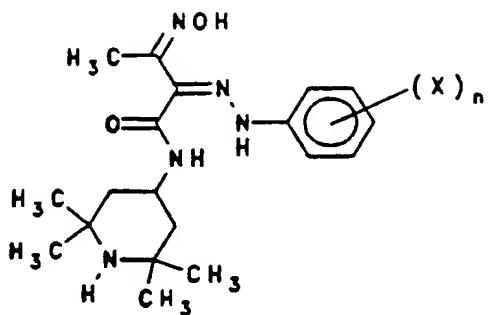
Schmp.: > 260 °C

63a



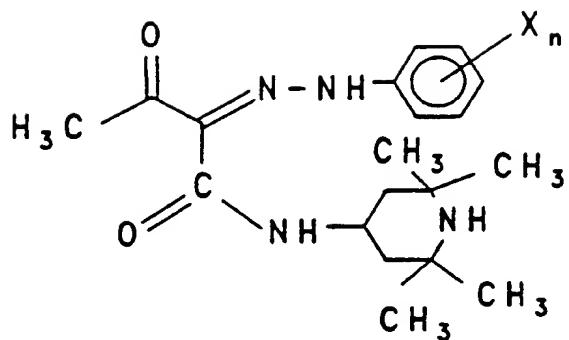
Schmp.: 164-165 °C

Tabelle 2



| Beispiel Nr. | X_n | Schmp. | Salz |
|--------------|---------------------|---------|------|
| 64 | 4-Cl | > 260 | HCl |
| 65 | 4-Cl | 181-183 | - |
| 66 | 3-CF ₃ | 216-216 | HCl |
| 67 | 2,4-Cl ₂ | > 260 | HCl |

Tabelle 3

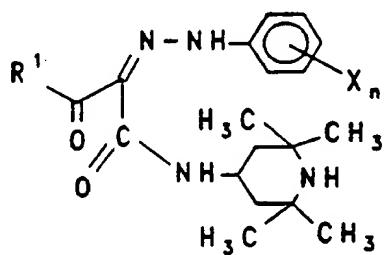


| Beispiel | X _n | Schmp. (°C) | Salz |
|----------|--|----------------|------|
| 68 | 2,4-(CH ₃) ₂ | 120-121 | - |
| 69 | 2,3-(CH ₃) ₂ | 107-108 | - |
| 70 | 3,4-(OCH ₃) ₂ | 156-157 | |
| 71 | 2-CH ₃ , 4-Cl | 141-145 | - |
| 72 | 4-Br | 190-192 | - |
| 73 | 2-J | 186-187 | - |
| 74 | 2,3- | 155-157 | - |
| 75 | 2-S-CF ₂ CHClF | 159-161 | HCl |
| 76 | 4-OCH ₂ CF ₃ | > 280 | HCl |
| 77 | 4-OCF ₂ CHClF | 107-108 | - |
| 78 | 4-OCF ₂ CHClF | 161-163 | HCl |
| 79 | 3,5-Cl ₂ , 4-OCF ₂ CHF-CF ₃ | 178-181 | HCl |
| 80 | 3,5-Cl ₂ , 4-OCF ₂ CHF ₂ | > 260 | HCl |
| 81 | 3,5-Cl ₂ , 4-OCF ₂ CHF ₂ | 204-206 | - |

| Beispiel | X _n | Schmp. (°C) | Salz |
|----------|-------------------------------------|----------------|------|
| 82 | 4-J | 194-195 | - |
| 83 | 4-J | > 260 | HCl |
| 84 | 4-OCH ₂ CF ₃ | 143-144 | - |
| 85 | 2-S-CF ₂ CHClF | 108-109 | - |
| 86 | 3-OCF ₂ CHF ₂ | 182-184 | HCl |
| 87 | 3-OCF ₂ CHF ₂ | 96-97 | - |
| 88 | 2-Phenyl | 252 | |
| 89 | 2-Phenyl | 248-249 | |
| 90 | 2-Phenyl | > 270 | |
| 91 | 2-Phenoxy | 178-180 | HCl |
| 92 | 2-Phenoxy | 159-160 | - |
| 93 | 4-Phenyl | > 280 | HCl |
| 94 | 2-Benzoyl, 4-Cl | 179-182 | - |

| Beispiel | X _n | Schmp. (°C) | Salz |
|----------|-----------------|----------------|-------------------------|
| 95 | 2-Benzoyl, 4-Cl | 147 | HCl, x H ₂ O |
| 96 | 2-Benzoyl | 162-164 | HCl |

Tabelle 4



| Beispiel | R ₁ | X _n | Schmp. (°C) |
|----------|-----------------------------------|--------------------------|----------------|
| 97 | Benzyl | 4-Cl | 148-151 |
| 98 | Benzyl | 2-CH ₃ , 3-Cl | 49-51 |
| 99 | Benzyl | 3,4-Cl ₂ | 139-141 |
| 100 | Benzyl | 2-Phenyl | 125-126 |
| 101 | n-C ₃ H ₇ - | 2,4-Cl ₂ | 116-117 |
| 102 | n-C ₃ H ₇ - | 2-Phenyl | 120-122 |

C. Biologische Beispiele

Beispiel 1: *Plasmopara viticola*

Weinsämlinge der Sorten "Riesling/Ehrenfelder" wurden ca. 6 Wochen nach der Aussaat mit wäßrigen Suspensionen der beanspruchten Verbindungen tropfnaß behandelt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer Zoosporangiensuspension von *Plasmopara viticola* inkuliert und tropfnaß für 4-5 h in eine Klimakammer mit 23°C und 80-90 % relativer Luftfeuchte gestellt.

Nach einer Inkubationszeit von 7 Tagen im Gewächshaus wurden die Pflanzen nochmals über Nacht in die Klimakammer gestellt, um die Sporulation des Pilzes anzuregen. Anschließend erfolgte die Befallsauswertung. Der Befallsgrad wurde in % befallener Blattfläche im Vergleich zu den unbehandelten, zu 100 % infizierten Kontrollpflanzen ausgedrückt.

Bei 500 mg Wirkstoff/l Spritzbrühe zeigen die folgenden Substanzen eine vollständige Befallsunterdrückung:

Verbindungen der Beispiele 1, 2, 3, 4, 5, 6, 11, 64, 65, 66 und 67.

Beispiel 2: *Phytophthora infestans*

Tomatenpflanzen der Sorte "Rheinlands Ruhm" wurden im 3-4 Blattstadium mit wäßrigen Suspensionen der beanspruchten Verbindungen gleichmäßig tropfnaß benetzt. Nach dem Antrocknen wurden die Pflanzen mit einer Zoosporangien-Suspension von *Phytophthora infestans* inkuliert und für 2 Tage unter optimalen Infektionsbedingungen in einer Klimakammer gehalten. Danach wurden die Pflanzen bis zur Symptomausprägung im Gewächshaus weiterkultiviert. Die Befallsbonitur erfolgte ca. 1 Woche nach Inkulation. Der Befallsgrad der Pflanzen wurde in % befallener Blattfläche im Vergleich zu den unbehandelten, zu 100 % infizierten Kontrollpflanzen ausgedrückt.

Bei 500 mg Wirkstoff/l Spritzbrühe zeigen die folgenden Substanzen eine

vollständige Befallsunterdrückung:

Verbindungen der Beispiele 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 12, 13, 15, 20, 21, 23, 64, 65, 66 und 67.

Beispiel 3: Botrytis cinerea

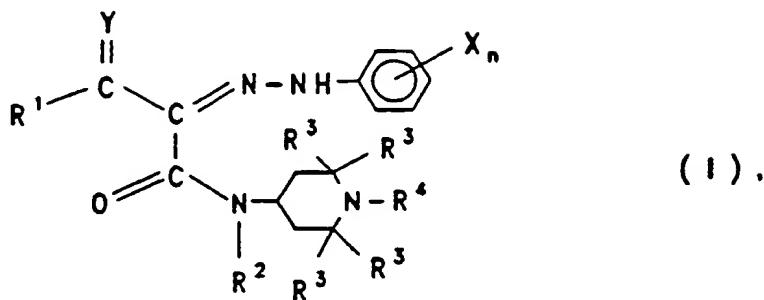
Ca. 14 Tage alte Ackerbohnen der Sorten "Herz-Freya" oder "Frank's Ackerperle" wurden mit wäßrigen Suspensionen der beanspruchten Verbindungen tropfnaß behandelt. Nach Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer Sporensuspension (1,5 Mio. Sporen/ml) von Botrytis cinerea inkokuliert. Die Pflanzen wurden in einer Klimakammer bei 20-22°C und ca. 99 % relativer Luftfeuchte weiterkultiviert. Die Infektion der Pflanzen äußert sich in der Bildung schwarzer Flecken auf Blättern und Stengeln. Die Auswertung der Versuche erfolgte ca. 1 Woche nach Inkokulation. Der Befallsgrad der Pflanzen wurde prozentual zu unbehandelten, zu 100 % infizierten Kontrollpflanzen bonitiert.

Bei 500 mg Wirkstoff/l Spritzbrühe zeigen die folgenden Verbindungen eine vollständige Befallsunterdrückung:

Verbindungen der Beispiele 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 21, 23, 24, 25, 64, 65, 66 und 67.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verbindung der allgemeinen Formel I



in welcher

- R¹ Wasserstoff, (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₆)-Alkynyl, wobei Alkyl, Alkenyl und Alkynyl gegebenenfalls bis zu 3 gleiche oder verschiedene Substituenten tragen aus der Reihe Halogen, (C₁-C₃)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio, Cyano, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl und gegebenenfalls substituiertes Aryloxy oder diese drei Reste, falls von vorstehender Definition nicht umfaßt, gegebenenfalls teilweise oder vollständig halogensubstituiert sind, einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclen-Rest mit bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, gegebenenfalls substituiertes (C₃-C₉)-Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet;
- R² Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkanoyl oder (C₁-C₃)-Alkoxycarbonyl bedeutet;
- R³ (C₁-C₄)-Alkyl bedeutet;
- R⁴ Wasserstoff, Cyanethyl, Benzyl, OH, O oder COOR³ bedeutet;
- X für gleiche oder verschiedene Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, Thiocyanato, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₆)-Alkylthio, wobei Alkyl, Alkoxy und Alkylthio gegebenenfalls bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten tragen aus der Reihe Halogen und (C₁-C₃)-Alkoxy oder diese drei Reste, falls von vorstehender Definition nicht umfaßt, gegebenenfalls

teilweise oder vollständig halogensubstituiert sind, (C_1 - C_3)-Alkoxy carbonyl, Aryl, Aryloxy oder Aroyl, wobei diese drei Reste jeweils bis zu 5 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Reihe Halogen oder Trifluormethyl tragen können, (C_3 - C_6)-Cycloalkyl oder NR^5R^6 steht, oder für $n \geq 2$ zwei benachbarte Reste X zusammen mit dem diese tragenden Phenylring einen Naphthalin- oder einen Tetrahydronaphthalinrest bilden und, im Falle $n > 2$, die übrigen Reste X wie oben definiert sind;

Y O oder NOH bedeutet;

R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, (C_1 - C_4)-Alkyl oder (C_3 - C_6)-Cycloalkyl, das bis 3-fach durch gleiches oder verschiedenes (C_1 - C_3)-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten und

n eine ganze Zahl von 0 - 4 ist,
oder deren Salz.

2. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, in welcher

R^1 Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C_1 - C_4)-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylmethyl oder gegebenenfalls substituiertes (C_3 - C_6)-Cycloalkyl bedeutet;

R^2 Wasserstoff, (C_1 - C_4)-Alkanoyl oder (C_1 - C_3)-Alkoxy carbonyl bedeutet;

R^3 Methyl bedeutet;

R^4 Wasserstoff bedeutet;

X gleich oder verschieden ist und Halogen, Nitro, Thiocyanato, Cyano, (C_1 - C_3)-Alkoxy carbonyl, (C_1 - C_3)-Alkyl, (C_1 - C_3)-Alkoxy, (C_1 - C_3)-Alkylthio, wobei Alkyl, Alkoxy und Alkylthio ganz oder teilweise mit gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiert sein können, Phenyl, Phenoxy oder Benzoyl, wobei diese drei Reste jeweils mit Halogenatome ein- oder mehrfach und/oder mit Trifluormethyl substituiert sein können, bedeutet;

Y O oder NOH bedeutet und

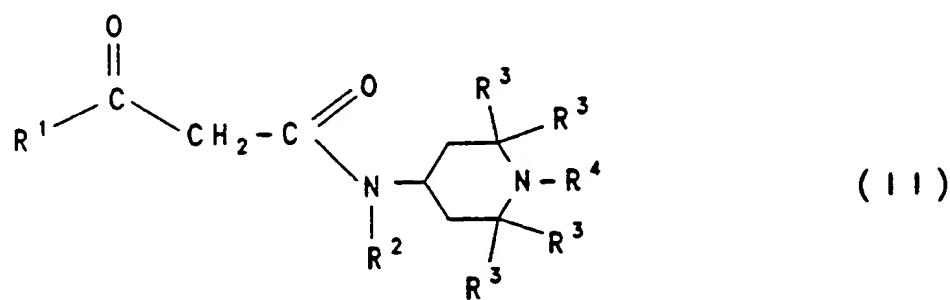
n 0 - 3 sein kann,
oder deren Salz.

3. Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, in welcher

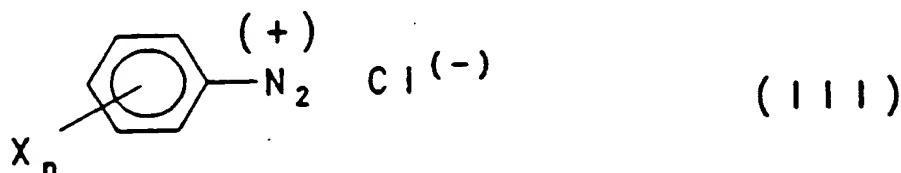
- R^1 Methyl oder Cyclopropyl bedeutet;
 R^2 Wasserstoff bedeutet,
 R^3 Methyl bedeutet,
 R^4 Wasserstoff bedeutet,
 X gleich oder verschieden ist und Halogen, Cyano, (C_1 - C_3)-Alkyl, (C_1 - C_3)-Alkoxy oder (C_1 - C_3)-Alkylothio bedeutet, wobei Alkyl, Alkoxy und Alkylothio ganz oder teilweise durch gleiche oder verschiedene Halogenatome substituiert sein können;
 Y 0 oder NOH bedeutet und
 n 1 - 3 sein kann,
oder deren Salz.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Verbindungen der allgemeinen Formel II

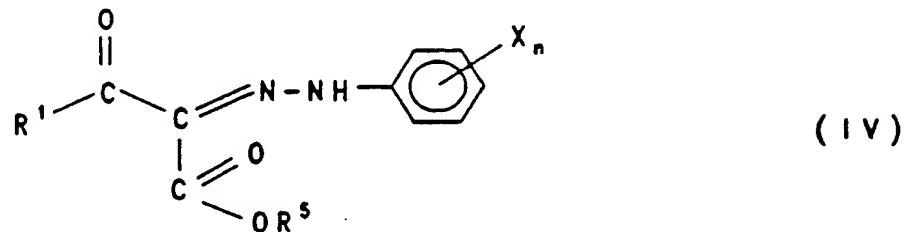


umsetzt, mit Diazoniumsalzen der allgemeinen Formel III

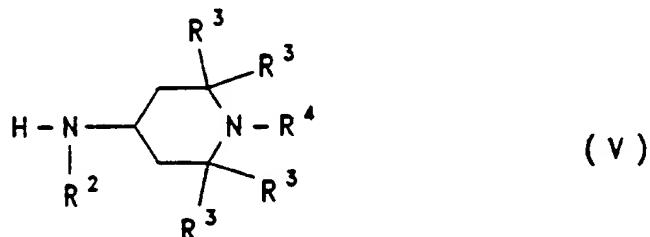


wobei die Substituenten die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, oder

b) Verbindungen der allgemeinen Formel IV



worin R¹ und X_n die oben angegebenen Bedeutungen haben und R⁵ Methyl oder Ethyl sein kann, umsetzt mit Verbindungen der allgemeinen Formel V



worin R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, und die so erhaltenen Verbindungen der Formel I gegebenenfalls in ihre Salze überführt.

5. Mittel, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 und mindestens ein Formulierungsmittel.

6. Fungizide Mittel gemäß Anspruch 5, enthaltend eine fungizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zusammen mit den für deren Anwendung üblichen Zusatz- oder Hilfsstoffen.

7. Pflanzenschutzmittel, enthaltend eine fungizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 und mindestens einem weiteren Wirkstoff, vorzugsweise aus der Reihe der Fungizide, Insektizide, Lockstoffe, Sterilanten, Akariziden, Nematiziden und Herbicide zusammen mit den für diese Anwendung üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.

8. Mittel zur Anwendung im Holzschutz oder als Konservierungsmittel in Anstrichfarben, in Kühlsmiermitteln für die Metallbearbeitung oder in Bohr- und Schneidölen, enthaltend eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zusammen mit den für diese Anwendungen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.
9. Verfahren zur Herstellung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wirkstoff und die weiteren Zusätze zusammen gibt und in eine geeignete Anwendungsform bringt.
10. Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8 als Fungizid.
11. Verwendung einer Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 5, 6 und 8 als Holzschutzmittel oder als Konservierungsmittel in Anstrichfarben, in Kühlsmiermitteln für die Metallbearbeitung oder in Bohr- und Schneidölen.
12. Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf diese oder die von ihnen befallenen Pflanzen, Flächen oder Substrate oder auf Saatgut eine fungizid wirksame Menge einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7 appliziert.
13. Saatgut, behandelt mit einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder einem Mittel gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ C07D211/58; A01N43/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ C07D; A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | EP, A, 0 387 489 (BASF AG) 19 September 1990 cited in the application see page 4, line 35 - page 4, line 42; claims 1-5 --- | 1-13 |
| A | DE, A, 2 727 385 (CIBA GEIGY AG) 29 December 1977 see claims 1-9 ----- | 1-3 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 November 1993 (22.11.93)Date of mailing of the international search report
9 December 1993 (09.12.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9301963
SA 77609

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 22/11/93

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|----------|---------------------|
| EP-A-0387489 | 19-09-90 | DE-A- | 3901246 | 19-07-90 |
| DE-A-2727385 | 29-12-77 | FR-A, B | 2355825 | 20-01-78 |
| | | GB-A- | 1521855 | 16-08-78 |
| | | JP-A- | 52156873 | 27-12-77 |
| | | US-A- | 4154722 | 15-05-79 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01963

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC
 Int.K1. 5 C07D211/58; A01N43/40

II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete

Recherchierte Mindestprüfstoff⁷

| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole |
|-----------------------|------------------------|
| Int.K1. 5 | C07D ; A01N |

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN⁹

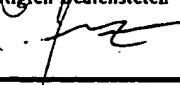
| Art. ⁰ | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ |
|-------------------|--|----------------------------------|
| A | EP,A,0 387 489 (BASF AG) 19. September 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 35 - Seite 4, Zeile 42; Ansprüche 1-5 --- | 1-13 |
| A | DE,A,2 727 385 (CIBA GEIGY AG) 29. Dezember 1977 siehe Ansprüche 1-9 ----- | 1-3 |

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

| | |
|--|---|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 22. NOVEMBER 1993 | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts - 9. 12. 93 |
| Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT | Unterschrift des bevollmächtigten Dienststeten HERZ C.P.  |

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9301963
SA 77609

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22/11/93

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP-A-0387489 | 19-09-90 | DE-A- 3901246 | 19-07-90 |
| ----- | ----- | FR-A, B 2355825 | 20-01-78 |
| DE-A-2727385 | 29-12-77 | GB-A- 1521855 | 16-08-78 |
| | | JP-A- 52156873 | 27-12-77 |
| | | US-A- 4154722 | 15-05-79 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)